

S49-3851

SELECTIVE ETCHING AGENT FOR METAL

Publication No.	Sho-49-3851
Publication date	January 14, 1974
Application No.	Sho-47-43501
Filing date	May 1, 1972
Inventor	(same as Applicant)
Applicant	Masahiko NAKABAYASHI

CLAIM

An etching agent for a thin metal film, such as an electroless nickel film or an electroless copper film, which is obtained by blending:
sulfuric acid;
hydrogen peroxide;
phosphoric acid, condensed phosphoric acid or another oxygen acid of phosphorus; and
silver ion or mercury ion.

(19) 日本国特許庁

公開特許公報



特許願

(2000円)

昭和47年5月1日

特許庁長官

殿

1. 発明の名称 金属の選択的エッチング剤

2. 発明者

住 所(居所)

氏 名 特許出願人と同じ

3. 特許出願人

郵便番号

5 8 2 - □ □

住 所(居所) 大阪府柏原市安堂町22番31号

氏 名(法人名又は氏名) 中本正彦

4. 添付書類の目録

- (1) 明細書
- (2) 図面
- (3) 願書副本
- (4) ()

1 通
+
1 通
通)

47 043501



(11)特開昭 49-3851

(4)公開日 昭49.(1974)1.14

(2)特願昭 47-43501

(2)出願日 昭47.(1972)5.1

審査請求 未請求 (全3頁)

府内整理番号

(52)日本分類

6810 42
6650 57

12 A62
59 G416

明細書

1. 発明の名称 金属の選択的エッティング剤

2. 特許請求の範囲

硫酸と過酸化水素とリン酸あるいは総合リン酸またはその他のリンの酸素酸および銀イオンあるいは水銀イオンを加えて調合した無電解ニッケル皮膜や無電解銅皮膜などの金属薄膜用エッティング剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は種々な金属の選択的エッティングを行う際のエッティング溶液に関するものである。従来プリント基板のエッティングには過硫酸アンモニウム、塩化第2鉄、塩化第3銅などが使用されている。

これらのエッティング剤を用いてのエッティング法は一般には銅張積層板の表面にハンダ、金などのエッティングレジストをメツキによって設け、レジストによつて被覆されていない部分を溶解除去する方法である。このような方法による欠点は(1)約70%の銅をエッティングするためアンダカットが多い。(2)エッティング時間が長い。(3)過硫酸アンモニウムを用いる場合、エッティング速度を増すために有

る水銀を添加するため、廃水処理に多額の経費、労力を払わなければならぬ。(4)過硫酸アンモニウムを用いる場合、非常に高価である。またレジストとしてハンダメツキか金メツキを用いなければならず、ハンダメツキは合金メツキで常に均一なメツキが得がたく、またオーバーエッティングなどによる欠陥が生じ易い。一方金メツキはメツキレジストとしては非常に良好であるが、高価をため最高級品以外は用いることができない。(6)塩化第2鉄をエッティング剤として用いる場合はアンダカットが大きく、その上耐エッティングレジストは金メツキを用いなければならない。

そこで最近ではこれらの欠点を根本的に改良するためには銅張積層板を用いないでプリント基板を作成する方法が開発され、その一つに直接基板に無電解銅メツキや無電解ニッケルメツキを行い、その表面にメツキレジストをパターン形状に被覆し、非被覆部に電気銅メツキを行い、この後メツキレジストのハクリおよび不要部の化学メツキ(金属)を除去するという方法(以下メツキ法といふ)

が開発されつつある。

直接基板上に無電解メッキする場合、銅メッキを行うよりニッケルメッキを行う方が多くの利点がある。それは(1)メッキ液の寿命が長い。(2)ノンブランシングでメッキが行えるので自動化が容易である。(3)初期析出速度が速く被膜が強固であるなど多くの長所がある。しかし反面無電解銅メッキに比べて無電解ニッケルメッキ被膜は、種々なエッチング液に対して溶解速度が速く、もし急速に溶解できるエッチング剤を使用すれば回路部が浸蝕されたり、基板を変質されたりするのが過例である。

したがつて無電解ニッケルを迅速にかつ鮮明に除去する方法が発明されれば非常に有用である。

そこで本発明者は種々なエッチングレジストとエッチング剤について種々検討を行つた結果、硫酸-アーリン酸を混合し、反応促進剤として過酸化水素を加え、さらに触媒として銀イオンを添加したもののが化学ニッケルの溶解速度が早く、かつ錫ハングなどの金属レジストを全く浸さないといふこ

とを発見し、種々検討を行つた結果本発明を完成するに至つた。

そこで本発明によるエッチング液がいかに有効であるかを他のエッチング剤と比較してさらに詳しく述べてみると以下のとくである。

まず従来の過硫酸アンモニウム/硫酸および水銀によるエッチング液ではエッチング時間が著しく遅く、約1ヶ月厚さの無電解ニッケルをエッチングするために10分以上要し、さらにパターンの周辺部に黒色皮膜が残り、長時間エッチングを行つても完全に無電解ニッケル皮膜を除去することはできない。またエッチングレジストに銅メッキを用いるとレジストが溶解する。したがつてハンダメッキまたは金メッキを用いなければならぬ。

塩化鉄溶液では無電解ニッケル皮膜の溶解が速く、1タの無電解ニッケル皮膜をエッチングするために10~15分要する。またパターンの周辺部は、過硫酸アンモニウムの場合と同様に黒色になり、鮮明なエッチングができない。さらにこの

場合、耐エッチングレジストとしてハンダメッキや錫メッキが使用できなく、金メッキをしなければならないためコスト高になる。

本発明の組成配合物についてさらに詳しく説明すると、硫酸単独では無電解ニッケルと反応しないが、そこに過酸化水素が存在すると次式のごく反応は進行する。



しかし、エッチングレジストとして錫を用いている場合にはレジストも同時に溶解する。そこでこれにリン酸類を適量混合すると錫はリン酸によつて保護され全く溶解せず、化学メッキ皮膜のみが選択的にエッチングされることが判明した。このようにリン酸類を加えると、この種エッチング剤は選択的エッチング剤となり得ることが判明した。

しかしこの組成物を用いて実験的にエッチングを行なつてみると、エッチング剤の新しい間は十分な能力を有するが、なぜか反応が急速に低下する現象がみられた。

そこで本発明者はこの反応を持続させるか促進させる触媒について種々検討を行なつた結果、硫酸-アーリン酸-過酸化水素の系に銀イオンあるいは水銀イオンを共存させると、上記欠点はなくなることを見い出した。これは銀イオンあるいは水銀イオンがニッケルに選択的に吸着し反応を進行させるためであると考えられる。もちろん触媒は公害的な立場から銀イオンが使用されるべきである。

ここでいう選択的エッチング剤とは、メッキ法によるプリント基板などにおいてレジストに使用する金属(スズ、金、ハンダなど)と無電解メッキ金属(化学銅、化学ニッケル)が存在する状態において、レジスト金属を保護溶解せずもつばら化学メッキ皮膜を迅速に完全に溶解する能力を付与するものを指す。またリン酸類とはリン酸あるいは結合リン酸またはその他のリンの酸素酸を指す。したがつて馬尿酸、オルトリリン酸、ビロリン酸、次亜リン酸、亜リン酸などが含まれこれらはすべて有効である。

本発明の組成配合は、リン酸類が5%以上、硫

酸が5~10%，過酸化水素が5~50%，銀イオンあるいは水銀イオンが金属に換算して0.0015~1%のものが有効で、化学メッキ皮膜の厚さ、エッティング処理温度などによつて任意に配合して使用できる。耐エッティングレジストとしてヘンダメフキ、金メフキは勿論用いることができる。

本エッティング液を用いることにより、アンダーカットのない信頼性の高いプリント基板が迅速かつ経済的に安価な方法で、全く公害問題の生じないプロセスで製造できた。

(実施例1)

基板上の全面に無電解ニッケルメフキをほどこし、その表面にメッキ法によつて銅のパターンを形成したプリント回路に錫メフキ、金メフキ、ハンダメフキなどの耐エッティングレジストをメッキし、選択的に化学ニッケル皮膜を除去するには、

硝 酸	2.0部
50%過酸化水素	10部
リ ネ 酸	3.0部
水	40部

50%過酸化水素	10部
亜リシン酸	3.0部
硝 酸 銀 (0.01)部	

でエッティングしたところ、実施例1と同様にエッティングすることができた。また亜リシン酸のかわりに次亜リシン酸を用いても同様であった。

特許出願人 中林正彦

硝 酸 銀 (0.01)部

前記の溶液を用いて温度を50°Cでエッティングすると、大きさ10×10cmの基板上の1μの無電解ニッケル皮膜をエッティングするには、約30~60秒で良い。ホウリン酸を総合リン酸（ホルトビロリン酸、ヘキサリン酸等）に代えても全く同様の効果がみうけられる。

(実施例2)

プラスチック上の無電解ニッケルメッキを除去する方法。

硝 酸	3.0部
50%過酸化水素	2.0部
リ ネ 酸	1.0部
硝 酸 銀 (0.05)部	

上記の組成の液を30~50°Cで10μの無電解ニッケルメッキは約4~5分で除去できた。

(実施例3)

実施例1で用いたプリント基板に対して下記の組成物

硝 酸	2.0部
-----	------